

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aljoša UHELJ

**VPLIV LASTNOSTI VODE NA IZPIRANJE
BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ LESA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2006

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aljoša UHELJ

**VPLIV LASTNOSTI VODE NA IZPIRANJE BAKROVIH
PRIPRAVKOV IZ LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON LEACHING OF
COPPER PRESERVATIVES FROM WOOD**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani. Analiza bakra je bila opravljena v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentor:

Recenzent:

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Aljoša Uhelj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	zaščita lesa/bakrovi pripravki/izpiranje
AV	UHELJ, Aljoša
SA	HUMAR, Miha (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	VPLIV RAZLIČNIH TIPOV VODE NA IZPIRANJE BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ LESA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	X, 32 str., 9 pregl., 5 sl., 57 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Bakrovi pripravki so že dolgo let v uporabi, vendar še vedno ni alternativnih zaščitnih sredstev, ki bi jih lahko povsem nadomestila. Zelo znana kombinacija aktivnih komponent je CCB (baker, krom, bor), pri kateri je sporen predvsem krom. Baker pa lahko učinkovito veže v les kombinacija etanolamina in oktanojske kisline, kar je bilo dokazano z izpiranji v laboratoriju. Na izpiranje bakra iz lesa imajo prav gotovo vpliv tudi različni tipi vode, ki prihajajo v neposreden stik z lesom. Zato smo v diplomski nalogi vzorce izpirali z različnimi tipi vode: morsko, rečno, vodovodno, destilirano ter simulirano barjansko vodo. Smrekove vzorce smo z metodo polnih celic vakuumsko impregnirali z različnimi bakrovimi pripravki, pri katerih smo si za referenčni pripravek vzeli znano kombinacijo CCB. Po fiksaciji smo pričeli z izpiranjem po prirejeni standardni metodi SIST ENV 1250/2. Delež izpranega bakra smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo. Ugotovili smo, da se baker glede na tip vode različno izpira. Pri vodah, ki so imele višji pH, smo opazili večje izpiranje. Simulirana barjanska voda je pri vseh kombinacijah zaščitnega sredstva povzročila največje izpiranje, najmanjše izpiranje pa smo zabeležili pri destilirani ter vodovodni vodi. Poleg nizke vrednosti pH, ki je vplivala na izpiranje bakrovih komponent iz lesa je imela zagotovo vpliv tudi sama kombinacija pripravka. Opazili smo, da se je baker najbolje vezal v vzorce zaščitene s pripravki na osnovi kroma, najslabše pa v les zaščiten s pripravki na osnovi bakra, etanolamina kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline in bora.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
 DC UDC 630*841
 CX wood preservation/copper based preservatives/leaching
 AU UHELJ, Aljoša
 AA HUMAR, Miha (supervisor)/POHLEVEN, Franc (reviwer)
 PP SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
 PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
 PY 2006
 TI INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF WATER ON LEACHING OF COPPER PRESERVATIVES FROM WOOD
 DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
 NO X, 32 p., 9 tab., 5 fig., 57 ref.
 LA sl
 AL sl/en
 AB Copper compounds are effective wood preservatives, since there are no other equally protection found on the market. CCB (copper, chrome, boron) is one of the best-known protection agents. Yet chrome used as a binding agent is very much disputed. Currently equally effective substitutes are being sought. Recent research has shown that copper is efficiently binding in combination with ethanolamine acid und or octanoic acid. Various types of water coming into direct contact with wood definitely influence the leaching of copper from wood. Hence various types of water were used in the tests, i.e. sea water, fluvial water, tap water, distilled and simulated marsh water. Spruce (*Picea abies*) wood samples were impregnated according to the full cell treatment, and with different types of protection agents. After binding, the samples were leached according to the modified standard procedure SIST ENV 1250/2. Atomic absorption spectroscopy was used to determine the amount of copper in leachates. The tests showed established that the amount of copper leached varies according to different types of water. Waters having a higher pH-value resulted in more prominent leaching. The simulated marsh water caused the highest copper leaching. Despite of low pH value of leaching solution, composition of preservative solution influences copper fixation as well. The best fixation was determined at wood treated with copper-chromium based solution and the lowest one at the ones treated with copper, ethanolamine, quaternary ammonium compound, octanoic acid and boron.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
2 SPLOŠNI DEL	2
2.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA	2
2.2 EU ZAKONODAJA	3
2.3 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	4
2.3.1 Baker kot element in njegovo delovanje	4
2.3.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra	4
2.3.3 Vezava bakra v les	5
2.3.4 Najnovejši bakrovi pripravki za zaščito lesa	6
2.4 NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA TER POSTOPKI ZAŠČITE LESA	8
2.4.1 Navzem in globina penetracije zaščitnega sredstva	8
2.4.2 Enostavni postopki	8
2.4.3 Kotelski postopki	9
2.5 LASTNOSTI GLAVNIH SESTAVIN ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	10
2.5.1 Bakrov(II)sulfat pentahidrat	10
2.5.2 Etanolamin	10
2.5.3 Bor	11
2.5.4 Kvartarne amonijeve spojine	11
2.5.5 Oktanojska kislina	11
2.6 OSNOVNE ZNAČILNOSTI VOD	12
2.6.1 Vrste vod	12
3 MATERIALI IN METODE DELA	14
3.1 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	14
3.2 PRIPRAVA VZORCEV ZA TESTIRANJE	16
3.2.1 Priprava vzorcev	16
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA	17
3.3.1 Fiksacija pripravkov	17
3.4 IZPIRANJE BAKRA	18
3.4.1 Analiza izpranega bakra	18
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	19
4.1 LASTNOSTI VOD	19
4.1.1 Vrednost Ph vod	19
4.2 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA	19
4.3 IZPIRANJE BAKRA	20
5 SKLEPI	26

6 POVZETEK	27
7 VIRI	28
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Sestavine baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov	14
Preglednica 2: Sestavine potrebne za pripravo zaščitnega pripravka CCB.....	15
Preglednica 3: Sestava zaščitnih pripravkov za impregnacijo lesnih vzorcev	15
Preglednica 4: Vrednost pH vod, uporabljenih za izpiranje.....	19
Preglednica 5: Povprečni mokri navzem po vakuumskem impregniranju vzorcev	20
Preglednica 6: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CCB v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	21
Preglednica 7: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CuE v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	22
Preglednica 8: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CuEO v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje	23
Preglednica 9: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CuACQ v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	24

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Splošna formula za kvartarne amonijeve spojine.....	11
Slika 2: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitenih s pripravkom CCB v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	21
Slika 3: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitenih s pripravkom CuE v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	23
Slika 4: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitenih s pripravkom CuEO v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	24
Slika 5: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitenih s pripravkom CuACQ v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje.....	25

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AAS...atomska absorpcijska spektroskopija

EA..... etanolamin

AHS...artificial humic acid solution (simulirana barjanska voda iz huminske kisline)

CCA...zaščitni pripravki na osnovi bakrovih, kromovih in arzenovih spojin

CCB...zaščitni pripravki na osnovi bakrovih, kromovih in borovih spojin

1 UVOD

V naravi je razgradnja lesa nujno potrebna, vendar pa je pri uporabi izdelkov nezaželjena. Zato že od nekdaj ščitimo les. Najpomembnejša lastnost zaščitnega sredstva je prav gotovo njegova učinkovitost. V zadnjem času pa vedno bolj vstopa v ospredje tudi okoljski kriterij. Zaradi tega je uporaba številnih biocidov za zaščito lesa močno omejena ali celo prepovedana. Pomembna lastnost zaščitnih sredstev je poleg učinkovitosti tudi njegova vezava v les. To pomeni, da se zaščitni pripravek ne izpira iz lesa, kar je še posebej pomembno za izdelke, ki se uporabljajo na prostem ali pa so vgrajeni zemljo ali vodo.

Bakrove spojine se v zaščiti lesa uporabljajo že skoraj 150 let. Njihova učinkovitost ter sprejemljiv vpliv na okolje sta najpomembnejša razloga, da se uporabljajo še danes. Bakrove učinkovine se slabo vežejo v les, zato jih v pripravkih uporabljamo v kombinacijah z različnimi spojinami. Zelo poznana je kombinacija bakrovih, kromovih ter arzenovih soli (CCA). Ta pripravek se je v praksi odlično izkazal in se še danes uporablja v številnih državah (Richardson, 1992). Zaradi strupenosti so kasneje arzen v CCA pripravkih nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V zadnjem času so na udaru tudi kromove spojine in v bližnji prihodnosti jih po vsej verjetnosti za zaščito lesa ne bomo več uporabljali.

Najpomembnejša alternativa kromu je etanolamin. Zaščitni pripravki na osnovi bakrovih soli, ki ne vsebujejo kromovih spojin, so trenutno najhitreje rastoča skupina zaščitnih pripravkov (Humar, 2003). Na Katedri za patologijo in zaščito lesa so v zadnjih letih razvili učinkovit pripravek, kjer so vezavo bakrovih in borovih učinkovin izboljšali s kombinacijo etanolamina in oktanojske kisline (Feltrin, 2003).

Znano je, da se pripravki na osnovi bakra, bora, etanolamina in oktanojske kisline odlično izkažejo v laboratorijskih testih izpiranja z destilirano vodo. V literaturi pa nismo zasledili še izsledkov raziskav izpiranja v realnih razmerah z vodovodno, morsko, rečno ter barjansko vodo. Ti podatki so odločilnega pomena za uporabo zaščitnih pripravkov v realnih razmerah.

Namen diplomske naloge je bil ugotoviti, kako različni tipi vode vplivajo na izpiranje bakrovih komponent iz lesa, impregniranega z različnimi pripravki na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarnih amonijevih spojin, kroma ter bora ter jih primerjati s klasičnim bakrovim pripravkom CCB.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 ZGODOVINA ZAŠČITE LESA

Les so štitali že v davnih časih. Naši predniki so dobro poznali naravno trajnost lesa in so znali izbrati ustrezno lesno vrsto glede na namen uporabe izdelka.

Zaščito lesa kot znanstveno disciplino poznamo šele dve stoletji. Vendar so se ljudje z zaščito ukvarjali že veliko prej. Stare civilizacije so les namakale v morski ali slani vodi ali pa so ga obžigale. V starem Egiptu pa so že začeli uporabljati arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim. Egipčansko znanje so nadgradili stari Grki in Rimljani ter ostale antične kulture.

Začetek industrijske zaščite lesa sega v 19. stoletje, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v živosrebrno raztopino, šest let pozneje pa je Moll patentiral uporabo katranskega olja. Istega leta je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem z izmenjavo podtlaka in nadtlaka (postopek polnih celic). To odkritje ga uvršča med začetnike industrijske zaščite lesa. Naslednje leto je Boucherie patentiral metodo, s katero je sok v sveži beljavi lesa nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Velika slabost bakra je slaba fiksacija v les in njegova izperljivost iz lesa. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite praznih celic s kreozotnim oljem (Kervina Hamović, 1990).

Prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les pa predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se topne bakrove in borove oz. arzenove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Zaradi rakotvornosti kromovih spojin, pričakujemo, da bodo v bližnji prihodnosti njihovo uporabo močno omejili ali celo prepovedali (Zyskowski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000a; Humar in sod., 2003). Les, zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les, ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Arzen pa v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega fungicida, proti mnogim na baker tolerantnim organizmom, kot so nekateri glivni izolati rodu *Poria*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo-zelene barve.

CCA soli so učinkovite proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Kasneje so zaradi strupenosti arzen nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je izkazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, ker je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les zaradi podaljšane difuzije borovih spojin. Življenjska doba s CCA ali CCB zaščitenega lesa, v stiku z zemljo, je med 30 in 50 let, kar je odvisno od pogojev v tleh ter načina in kvalitete zaščite. Odpadni zaščiten les zaradi vsebnosti strupenih težkih kovin, uvrščamo med nevarne odpadke. Sežiganje odpadnega lesa, zaščitenega z anorganskimi solmi, ni dovoljeno (Pasek in McIntyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2003).

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih nekaj letih zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih, predvsem na okoljski ozaveščenosti, ki je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov, brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran, v zadnjem času pa tudi acetiliran les. Tak les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večjo uporabo preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.2 EU ZAKONODAJA

Ker lahko biocidi ogrožajo okolje in ljudi, je področje zaščite lesa regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami. Direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive – BPD, 1998) uvršča biocide v 23 razredov, med katerimi 8 razred pokriva zaščito lesa (Biocidi za konzerviranje lesa). Vanj so uvrščeni pripravki, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred okužbo z glivami modrivkami in plesnimi, pred trohnenjem, pred insekti in pred gorenjem. Uporabljamo jih lahko kot preventivno, naknadno in kurativno zaščito lesa. Za zaščito lesa BPD dovoljuje uporabo le še 33 učinkovin. Dejstvo je, da bo v prihodnosti na trgu dovoljenih manj aktivnih učinkovin, kot jih je danes. Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide in jih BPD ne navaja, bodo po 1. septembru 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Aktivne učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen.

Zaradi EU direktive o organskih topilih (Solvent Emission Directive, 1999), se bo tudi zmanjšala uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča maksimalen navzem topila pri zaščiti lesa 11 kg/m^3 , sicer moramo zagotoviti drag sistem za lovljenje par in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov na razpolago tudi v obliki vodnih emulzij.

Vse več skrbi se posveča tudi ravnanju z odpadnim zaščitenim lesom. Odlaganje je najmanj primerno za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumnom lesa (Humar, 2004). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov (Landfield Directive, 1999) zavezale, da bodo omejile odlaganje biorazgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana. Prav tako so se zavezale za prepoved prostega sežiganja zaščitenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin, arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov, kar je v skladu z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000).

2.3 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.3.1 Baker kot element in njegovo delovanje

Baker je pogosto udeležen element v zemeljski skorji in je prehodni element s tremi možnimi oksidacijskimi števili: Cu(0), Cu(I), Cu(II). Oblika, v kateri bo element nastopal, je odvisna od mnogih faktorjev, kot so: pH, redoks potencial, vrste tal in sedimentov, trdota vode ter prisotnost organizmov (Flemming in Trevors, 1989).

Baker je eden izmed sedmih bistvenih elementov, ki so potrebni za rast rastlin in gliv (Pohleven in sod., 1994). Pomemben je za delovanje metabolnih procesov gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov, v katerih nastopa.

Baker pa lahko pri višjih koncentracijah v živih celicah povzroča hude posledice, tako da z oksidacijo funkcionalnih skupin blokira delovanje encimov (Lukens, 1971) in s tem negativno vpliva na permeabilnost membrane celic (Hughes, 1999). Stopnja okvare je odvisna od organizma, oblike bakrove spojine in njene koncentracije ter različnih fizikalno kemijskih vplivov. Pri večini zastrupitev se najprej poškodujejo celične membrane, kasneje pa v celico vdrejo še ostale strupene snovi iz okolice (Cooney in sod., 1989).

Znano je, da višje koncentracije spojin bakra delujejo fungicidno (Gupta, 1979). Za fungicidno delovanje je bakrova aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot zaloga, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivno obliko. Kljub dolgi in množični uporabi bakrovih biocidov v fungicidne namene, njihovo delovanje na glive še ni v celoti znano (Richardson, 1997).

2.3.2 Zaščitni pripravki na osnovi bakra

Pripravkov na osnovi bakra se za zaščito lesa po svetu porabi več kot 25.000 ton (Hughes, 1999; Preston, 2000). Za bakrove spojine velja, da se njihova poraba ne zmanjšuje, ampak celo narašča, za kar je več razlogov:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, na višje rastline pa ne delujejo strupeno. V nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihov normalni razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so sorazmerno poceni in relativno varna v primerjavi z ostalimi biocidi (Richardson, 1997),
- prepoved oziroma omejitev uporabe nekaterih klasičnih zaščitnih sredstev za les zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorofenol, DDT, Lindan) (Pohleven, 1998),
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja potreba po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

Največja slabost zaščitnih sredstev na osnovi bakra je, da se brez dodatnega fiksatorja izpirajo iz lesa. Zaradi nezaželenosti kromovih spojin se iščejo nadomestila za krom, ne da bi s tem zmanjšali okoljsko primernost pripravka. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka (Pohleven in sod., 1994; Dagarin in sod., 1996). Zaradi ostrega vonja, draženja in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Namesto amoniaka so se začeli uvajati amini (Tang in Ruddick, 1994; Zhang in Kamdem, 2000). Amini naj bi po impregnaciji iz lesa izpareli, pri čemer se v lesu tvorijo slabo topne bakrove spojine. Zadnje ugotovitve pa kažejo, da omenjena sredstva z lesom tudi reagirajo, še posebej etanolamin, ki ga že uporabljamo v nekaterih komercialnih zaščitnih pripravkih. Večina bakra naj bi se pri tem sistemu vezala na lignin, nekaj pa naj bi ga reagiralo z ekstraktivi in hemicelulozami, najmanj pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

2.3.3 Vezava bakra v les

Baker zelo pogosto uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Oba se ob impregnaciji slabo absorbirata na komponente lesa. Za izboljšanje vezave dodajamo pripravkom krom ali amine (Hughes, 1999), ki omogočajo, da pride do reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami na komponentah lesa, kot prikazuje enačba (2):



Posledica te reakcije je znižanje vrednosti pH raztopine oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije lesa (Hughes, 1999). Od vrednosti pH raztopine in koncentracije bakra pa je odvisna količina adsorbiranega bakra. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je vrednost pH raztopine bliže nevtralnemu in se del bakra med impregnacijo ne adsorbira, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu pripomore tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1999).

Prisotnost kroma v zaščitnem sredstvu zelo izboljša vezava bakrovih pripravkov v les. Postopek vezave ali fiksacije zaščitnega sredstva v les je razdeljen na tri časovna območja (Eaton in Hale, 1993):

- Prva reakcijska cona je zelo kratkotrajna, včasih celo izostane. Kromove spojine se le absorbirajo na lesne polimere. Pri tem se sprostijo protoni, kar včasih zaznamo kot padec vrednosti pH.
- V drugi reakcijski coni se ves krom obori ali reagira z ligninom. Druga cona je kratkotrajna.
- V tretji reakcijski coni pa v glavnem poteka redukcija kromovih ionov na celuloznih molekulah.

V primerjavi s krom bakrovimi pripravki, je zelo malo znanega o vezavi in reakciji aminov z bakrom in lesom. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Ker so zaščitni pripravki za les z bakrom in amini razmeroma novi, so preučevanja osredotočena predvsem na njihovo fiksacijo v les (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999).

Pri zaščitnem pripravku na osnovi aminov so možne tri oblike fiksacije v les (Jin in Archer, 1991):

- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina in hemiceluloz (Jin in sod., 1990),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko se amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja domneva se nanaša na zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka, kar pa ne velja za manj hlapne amine. Raziskave zaščitnih sredstev na osnovi aminov so pokazale, da ne izpari ves in da ga nekaj reagira z lesom (Ruddick in Xie, 1995). Del, ki ostane je koordiniran na baker (Pohleven in sod., 1994; Humar, 2002).

Pomembno vlogo pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov pa ima vrednost pH raztopine. Od nje je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Višja vrednost pH pripravka povečuje absorpcijo bakra ter vpliva na enakomernejšo porazdelitev zaščitnega sredstva po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000). Pri nižjih vrednostih pH so bile pri hemicelulozi identificirane kislinske skupine kot primarna mesta za ionsko izmenjavo, medtem ko velja lignin za pomembno mesto ionske izmenjave pri višji vrednosti pH (Pizzi, 1982; Cooper, 1991).

2.3.4 Najnovejši bakrovi pripravki za zaščito lesa

Prva uporabna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bil biocid imenovan Cu-HDO (N-cyclohexyl-N-nitrosohydroxyl amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX. Naprodaj je kot 10% vodna raztopina. Na leto proizvedejo okoli 1000 ton te učinkovine (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi, ko pa se vrednost pH zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo pride do tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO.

V preteklosti so bili uporabljeni zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka, v novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombiniramo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajamo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki služijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000).

Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, lahko v določenih primerih vgrajujemo tudi v zemljo, vendar mora biti navzem pripravka v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA.

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primeren insekticid. Kot zelo učinkovito se je izkazala mešanica bakrovih spojin, aminov in azolov. V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja takšne pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije, je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA pričela uporabljati ta pripravek. Les zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolati gliv (Humar, 2004).

Novi pripravki so manj učinkoviti, kot klasični, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočen navzem za lesne droge vgrajene v zemljo je za nov pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ) skoraj šestkrat višji kot pri CCA. Zaradi večjih navzemov, se bodo iz tako zaščenega lesa sproščale večje količine težkih kovin. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskimi vodami še vedno najpogosteje uporabljajo CCA pripravki (Humar, 2004).

Danes se v zaščiti lesa uveljavlja kombinacija različnih materialov in postopkov. Uporabo le-teh pa pogojujejo ekonomske in ekološke zahteve. Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi biocidov. Ekološka osveščenost je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Novi zaščitni pripravki naj bi delovali čimbolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bili biološko razgradljivi. Dandanes se že uporabljajo metode zaščite lesa brez uporabe biocidov, kot je primer modifikacije lesa. Na trgu so prisotne že nekaj let, žal pa večji razmah preprečuje relativno visoka cena, zato bo naslednja generacija zaščitnih sredstev po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove komponente.

2.4 NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA TER POSTOPKI ZAŠČITE LESA

2.4.1 Navzem in globina penetracije zaščitnega sredstva

Navzem je količina zaščitnega pripravka, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki so odvisne od oblike lesnega izdelka. Poznamo mokri in suhi navzem. Mokri navzem izraža celotno količino vpitega zaščitnega pripravka, skupaj s topilom, pri suhem navzemu pa izražamo navzem suhih snovi, ko topilo odpari.

Poleg navzema, kateri nam pove količino navzetega zaščitnega sredstva ja pomemben kazalnik kvalitete zaščite še globina penetracije sredstva. Čim večja je, tem kvalitetnejše je les zaščiten. Globino penetracije izražamo v mm in je odvisna od: vrste lesa, deleža ranega in kasnega lesa, širine branik, smeri vlaken, deleža beljave, hrapavosti površine, vlage lesa, lastnosti in koncentracije kemičnega sredstva, temperature sredstva ter postopka zaščite.

Kvaliteta zaščite je najbolj odvisna od postopka zaščite. Najboljšo zaščito dosežemo s kotelskimi in difuzijskimi postopki (Kervina-Hamovič, 1990).

2.4.2 Enostavni postopki.

- Premazovanje

To je najbolj poznan in enostaven postopek. V večini primerov je na ta način mogoče doseči v lesu le površinsko zaščito. Zaradi nizke viskoznosti in majhne količine sredstva med ščetinami čopiča, je mogoče nanašati na les le malo sredstva naenkrat. Med vsemi postopki je ta način najmanj učinkovit. Najtežje je namreč doseči enakomerno zaščito lesa in zelo pogosto ostanejo nezaščite razpoke (Pečenko, 1987).

- Brizganje

Postopek brizganja je glede navzema in globine penetracije primerljiv premazovanju. Uporabljamo ročne ali motorne brizgalne oziroma škropilne naprave, ki delujejo na principu sile. Brizgamo lahko raztopine vodotopnih soli. Sredstvo brizgamo skozi šobo premera 0,5 do 2 mm v obliki finih ali grobih kapljic. Fine kapljice imajo prednost, da prodrejo tudi v ožje in globlje razpoke ter skrita mesta. Žal pa obremenjujejo nanašalca in je potrebno poskrbeti za ustrezno zaščitno opremo (Pečenko, 1987).

- Oblivanje

Oblivanje je postopek, ki ga lahko izvajamo ročno ali pa v posebnih kanalnih napravah. Naprave imajo 1 do 2 m dolge prehodne kabine. Les se skozi pomika s hitrostjo 15 do 60

m/min. Sredstvo obliva les na začetku kabine, na koncu pa rotirajoče krtače, odvečno sredstvo odvzamejo s površine lesa.

- Potaplanje

Potaplanje je postopek, ki ga lahko opravljamo ročno ali strojno. Za izvedbo potrebujemo posodo, v kateri je zaščitni pripravek in opremo, s katero namestimo les pod nivo tekočine. Industrijske naprave za ta postopek so, zaradi nizkih stroškov, zelo razširjene. Globina penetracije in navzem sta odvisna od vrste lesa, predvsem pa časa potapljanja. V podjetju les potapljam do ene ure za domačo uporabo pa več dni. Navzem sredstva je večji, če je les bolj suh in če je površina lesa groba.

- Osmozni postopek

Postopek temelji na prodiranju raztopine soli iz površine v moker les (sveže posekan, nesušen ali malo sušen). To lahko traja več mesecev. V ta namen uporabljajo soli dobro topne v vodi (bakra, fluoridi), ki pa se v lesu ne fiksirajo. Zelo podobno delujejo tudi bandaže za naknadno zaščito drogov.

2.4.3 Kotelski postopki

Pri teh postopkih se uporablja podtlak, nadtlak ali kombinacija obeh, kar pomaga pri prodiranju sredstva v les.

- Dvojni vakuum

Ta postopek se se je močno uveljavil v Angliji in Skandinaviji in je nadomestil starejše postopke z oblivanjem in potapljanjem. Uporablja se predvsem za zaščito konstrukcijskega lesa, z raztopinami organskih biocidov.

- Postopek polnih celic

Postopek polnih celic je prvi uvedel Breant, Bethell pa ga je prilagodil za impregnacijo s kreozotnim oljem. Po zapiranju pokrova kotla, zapolnjenega z lesom, izčrpamo zrak (-0,75 do 0,90bar). Podtlak vzdržujemo od 15 minut do več ur, odvisno od permeabilnosti in dimenzij lesa. Ko je kotel napolnjen s tekočino, podtlak izenačimo. Nato pa povečamo tlak na 7 do 14bar, dokler ne dosežemo zahtevanega navzema. Namen končnega vakuuma je odstraniti nekaj sredstva s površine lesa in tako zmanjšati njegovo izcejanje iz lesa, potem ko zapusti impregnacijsko komoro.

- Postopek praznih celic

Impregnacijo brez začetnega vakuuma je uvedel Rüping. Les je zalil s sredstvom pod tlakom in tako stisnil zrak v lumne celic lesa. Na koncu postopka ta stisnjeni zrak ekspandira in iztisne zaščitni pripravek iz lesnih celic. Tako so impregnirane le stene celic, lumni celic pa ostajajo prazni.

Ponekod uporabljajo za posamezne vrste lesa dvojni Rüpingov postopek, kjer postopek ponovijo, še preden so ga prvič dokončali. Rezultat je povečana globina penetracije, z nekoliko višjim navzemom.

- Lowryev postopek praznih celic

Modificiran Lowryev postopek praznih celic je podoben Rüpingovem, le da ni zalitja lesa pri vmesnem nadtlaku, zato je potreben višji končni vakuum. Ta postopek ni tako učinkovit kot Rüpingov. Ugodno pa je, da med uporabo izdelka ne prihaja do izcejanja sredstva (npr. kreozotnega olja), kot pri Rüpingovem postopku.

- Oscilacijski postopek

Pri oscilacijskem tlačnem postopku uporabljamo podtlak in nadtlak izmenično v zelo kratkih časovnih intervalih. Za impregnacijo uporabimo vodno raztopino soli. Postopek se začne z daljšo fazo nadtlaka, nato pa se hitro menjava podtlak in nadtlak, kar traja 12 ur. Za izvedbo postopka je potrebna posebna oprema. Njegova prednost je, da lahko impregniramo sveže posekan, nesušen les.

2.5 LASTNOSTI GLAVNIH SESTAVIN ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV.

2.5.1 Bakrov(II)sulfat pentahidrat

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) ali modra galica se za zaščito lesa uporablja že od leta 1742. Je modre barve, izpirljiv in deluje nekoliko korozivno. Uporablja se kot samostojni fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi (kromove, arzenove, borove...) in je najbolj razširjen biocid v agronomiji in lesarstvu. Največja slabost bakrovega(II) sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa.

2.5.2 Etanolamin

Dandanes je na trgu vrsta zaščitnih pripravkov, pri katerih se kot fiksativ uporabljajo amini. Ena od najpogosteje uporabljenih aminov je etanolamin. To je brezbarvna, zelo bazična in izredno viskozna tekočina. Občutljiva je na vlago in se zelo dobro meša z vodo.

O karcenogenosti etanolamina ni podatkov, vendar spada med zdravju škodljive biocide ($LD_{50}=1720$ mg/kg oralno, podgane).

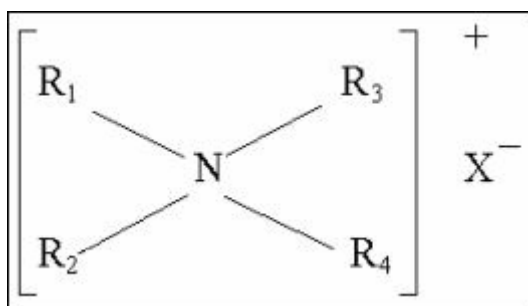
2.5.3 Bor

Borove spojine so toksične za večino ksilofagnih insektov in gliv, obenem pa povečajo protipožarno odpornost lesa. So brez vonja, ne izparevajo ter ne spremenijo mehanskih lastnosti in naravne barve lesa. Toksičnost borove kisline in boratov je za sesalce minimalna in primerljiva s toksičnostjo kuhinjske soli. Zato spojine bora uvrščamo med okolju relativno prijazne biocide s skoraj idealnimi karakteristikami za kvalitetno zaščitno sredstvo za les. Žal pa se iz lesa izpirajo, zato je njihova uporaba omejena le na les, ki se uporablja v pokritih prostorih. Zaradi tega znanstveniki intenzivno iščejo načine, kako bi dosegli fiksacijo bora v les in s tem močno povečali njegovo uporabnost. Ena od možnosti je tudi sinteza in uporaba popolnoma novih spojin bora (Petrič s sod., 1998).

2.5.4 Kvartarne amonijeve spojine

Delujejo kot površinsko aktivne snovi surfaktanti. To so amfifilne snovi katerih je en del molekule hidrofilen (karboksilatne, sulfatne, fosfatne polarne skupine), drugi del pa je lipofilan (nepolarne skupine, običajno ogljikovodikove narave).

Kvartarne amonijeve spojine so produkti nukleofilne substitucije alkilhalidov s terciarnimi amini. Glavna komponenta molekule je kvartarni N atom v jedru molekule. Osnovna zgradba molekule: 4 C atomi vezani s kovalentnimi vezmi na središčni N atom. Alkilirajoča snov se veže na N atom z elektrovalentnimi vezmi. Dušikov atom in alkilne skupine tvorijo pozitivno nabito kationsko skupino, ki je funkcionalni del molekule. Del, ki je vezan na dušikov atom z elektrovalentno vezjo je lahko tudi anion; običajno sta to klorid ali bromid, ki tvorita soli (Anonymus, 2005).



Slika 1: Splošna formula za kvartarne amonijeve spojine

2.5.5 Oktanojska kislina

Oktanojska kislina je brezbarvna kislina tekočina šibkega vonja. Nedavne raziskave so pokazale, da oktanojska kislina zelo dobro deluje kot fiksator bakrovih komponent v les, poleg tega pa ima še hidrofobne lastnosti (Jecl, 2005).

2.6 OSNOVNE ZNAČILNOSTI VOD

2.6.1 Vrste vod

- Destilirna voda.

V naravi ni čiste vode. Najbolj čista je deževnica, ki je naravna destilirana voda. Vsebuje raztopljene pline (CO_2 , O_2 , N_2). Če so v vodi raztopljene soli, imenujemo to trda voda, ki ima največ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Z namenom, da bi se teh soli znebili, izvajamo postopek destilacije vode. Princip destilacije je zelo enostaven. Potrebujemo grelec, uparjalnik, ter hladilni del kjer se voda kondenzira. Z uparjanjem vode dosežemo, da se vodni hlapi dvigajo in potujejo preko kondenzatorja, kjer se zaradi znižanja temperaturne uparjene molekule vode ponovno formirajo v obliko tekočine. Tako pridobljeno vodo imenujemo destilirana voda.

- Vodovodna voda

Vodo, ki jo običajno točimo v naših gospodinjstvih, imenujemo pitna ali vodovodna voda. Poleg te vode, uporabljamo ta izraz še za vse ostale vode, katere ne škodujejo našemu zdravju. Pitna vode se razlikujejo glede na lokacijo črpališča. Zaradi tega je pestrost snovi v njih močno niha. Pomembno vlogo igra trdotota ter vrednost pH vode. Ti dve lastnosti dajeta značilnost pitni vodi.

- Morska voda

Morska voda je raztopina soli bolj ali manj stalnega razmerja. Njena sestava je odvisna od različnih dejavnikov, med katerimi so najpomembnejši živi organizmi, detritično usedanje in s tem povezane kemične reakcije. Morska voda presega 98 % celotne hidrosfere in pokriva nekaj čez 70 % zemeljske oble (Morska voda, 2004).

Po sestavi morska voda vsebuje do 3,5% soli, od tega 3% NaCl , ter soli, MgCl_2 , CaSO_4 , MgBr_2 . Slovenija ima nekaj morske obale. Žal je ta precej onesnažena z odpadki, težkimi kovinami, ki jih prinašajo predvsem reke Rižana, Badaševica, Dragonija, Soča ter Italijanske reke. Velik problem pa predstavljajo še pesticidi ter komunalne vode.

- Rečna voda

Izvir reke je navadno tanek curek podzemeljske vode, ki je pridrl na površje tal. Temu se pridružuje tudi voda posledica dežja, staljenega snega in ledenikov. Tako reka sprejema velike količine vode.

Z višjih nadmorskih višin tečejo navzdol k morju, kamor se zliva vsa tekoča voda zemeljske površine.

V Sloveniji imamo mnogo rek. Vsaka od njih ima določene značilnosti, ki so v veliki meri odvisne od njenega toka. Ena od znanih rek je tudi reka Ljubljana, ki teče skozi našo glavno prestolnico. Onesnaženost Ljubljane v predelu mesta zelo naraste. Zelo veliko je emisij dušikovih snovi in biocidov iz večjih točkovnih virov. Izpust v Ljubljanico znaša okoli 720000 kg na leto, pri čemer odpade na industrijske vire onesnaženja okoli 3%, večinski delež pa pripada izpustom iz komunalnih čistilnih naprav. (Stanje vodotokov v času nizkih hidroloških razmer v avgustu 2003, 2003)

- Barjanska voda

Vode barjanskega tipa se nahajajo v mokriščih, ki so zadrževalniki odvečne meteorne vode in predstavljajo tamponska območja z najmanjšo erozijo. Mokrišča so naravne čistilne naprave za tla in vodo, kjer šota, mikrobi ter barjanske rastline delujejo kot biofiltrirna imobilizacija anorganskih polutantov, kjer poteka biodegradacija organskih polutantov.

Šotna barja so habitati z največjo vsebnostjo organske snovi v tleh, ki z mikrobno razgradnjo sproščajo toplogredne pline (npr. CO₂, N₂O).

Barjanske vode se ločijo po tipu barja, oziroma kjer se barje nahaja. Ločimo nizko in visoko barje. Pomembna značilnost barjanske vode je njena nizka vrednost pH. Pri visokih barjih je pH od 3 do 5, zaradi šotnih mahov, resja ipd. Pri nizkih barjih pa je vrednost pH nekoliko višja med 5 in 8.

3 MATERIALI IN METODE DELA

Za testiranje smo uporabili zaščitne pripravke, na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, borove spojine (topbor), kroma ter oktanojske kisline. Iz teh komponent smo v različnih koncentracijah in kombinacijah pripravili mešanice štirih različnih zaščitnih pripravkov. Učinkovitost vezave bakrovih pripravkov smo določali v skladu z nekoliko modificirano standardno metodo SIST ENV 1250/2 (1994).

3.1 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Za testiranje smo pripravili tri kombinacije zaščitnih pripravkov. Sestavine za novejšo baker-etanolaminske pripravke so razvidne iz preglednice 1.

Preglednica 1: Sestavine baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa	Oznaka
Bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	249,0	CuS
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
Kvartarna amonijeve spojina	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	MERCK	PA	169,4	Q
Topbor	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	412,5	B
Oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2	O
Destilirana voda	H_2O	BF	PA	18,02	DV

Za primerjavo smo pripravili še klasični komercialni pripravek na osnovi bakra, kroma in bora (CCB). Sestava pripravka je razvidna iz preglednice 2.

Preglednica 2: Sestavine potrebne za pripravo zaščitnega pripravka CCB

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa	Oznaka
Baker	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	34	CzS
Krom	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	MERCK	PA	37,3	Cr
Bor	H_3BO_3	MERCK	PA	28,7	B

Prvi pripravek je bil sestavljen le iz bakrovega(II) sulfata in etanolamina (CuE), v drugega pa smo dodali še oktanojsko kislino. Tretje zaščitno sredstvo je bilo najkompleksnejše. Poleg naštetih sestavin smo vanj primešali še kvaratarno amonijovo spojino in topbor. Za primerjavo smo po navodilih proizvajalca pripravili tudi pripravek CCB (preglednica 3).

Preglednica 3: Sestava zaščitnih pripravkov za impregnacijo lesnih vzorcev

Kombinacije raztopin	Sestavina	Masna koncentracija
CuACQ	Bakrov(II)sulfat	39,3
	Etanolamin	57,7
	Kvartarne amonijeve spojine	10
	Top bor	8,1
	Oktanojska kislina	22,2
CuEA	Bakrov(II)sulfat	39,3
	Etanolamin	57,7
	Oktanojska kislina	22,2
CuE	Bakrov(II) sulfat	39,3
	Etanolamin	57,7
CCB	Bakrov(II)sulfat	17
	Krom	18,65
	Bor	14,35

Pri pripravi mešanic smo zaradi boljšega mešanja pazili na vrsti red dodajanja komponent. Posamezne sestavine smo dodajali po naslednjem vrstnem redu.

- $\text{CuACQ} = \text{EA} + \text{DV} + \text{Q} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{O} + \text{B} + \text{DV}$
- $\text{CuEO} = \text{EA} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{O} + \text{DV}$
- $\text{CuE} = \text{EA} + \text{DV} + \text{CuS} + \text{DV}$
- $\text{CCB} = \text{CuS} + \text{Cr} + \text{B} + \text{DV}$

Na koncu smo vse zaščitne pripravke postavili na magnetno mešalo in mešali toliko časa, da so se vse sestavine dobro raztopile. Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo uporabili naslednje pripomočke:

- laboratorijska žlička,
- čaše (1000 mL),
- tehtnica (natančnost $\pm 0,01$ g, Sartorius, Železniki) in
- magnetno mešalo (IKA colorsquid).

3.2 PRIPRAVA VZORCEV ZA TESTIRANJE

3.2.1 Priprava vzorcev

Za impregniranje smo našagali vorce iz beljave smrekovega lesa (*Picea abies*). Izdelani so bili iz tangencialnih desk. Letnice so potekale pod kotom 45° . Vzorci so bili brez grč, razpok, smolnih kanalov, trohnobe ali kakršnihkoli drugih znakov biotskih ali abiotskih poškodb. Izdelani so bili v skladu z standardom SIST ENV 1250/2 (1994). Standard predvideva vzorce velikosti $(50 \pm 0,5) \text{ mm} \times (25 \pm 0,5) \text{ mm} \times (15 \pm 0,5) \text{ mm}$. Pred testom smo jim obrusili, ter oštevilčili. Pripravili smo 160 vzorcev, ki smo jih glede na pripravek razdelili v skupine po štirideset, s katerim smo jih impregnirali.

- vzorci od 1 do 40 (zaščita s pripravkom CuACQ)
- vzorci od 41 do 80 (zaščita s pripravkom CuEO)
- vzorci od 81 do 120 (zaščita s pripravkom CuE)
- vzorci od 121 do 160 (zaščita s pripravkom CCB)

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

Vzorci za impregnacijo smo pred impregnacijo tehtali na 0,0001g natančno (m_1). Zložili smo jih v čase ter jih obtežili, da ne bi pri zalitju s sredstvom splavali na površino. Vzorce v čašah smo zatem prelili s pripravkom, ter jih postavili v komoro za impregniranje.

Za impregnacijo vzorcev smo uporabili vakuumsko/tlačno komoro. Zaradi omejenih dimenzij komor smo naenkrat lahko impregnirali le šest čaš. V komori smo najprej vzpostavili podtlak na -70bar, čez dvajset minut pa smo ga povečali na -80bar ter ga vzdrževali še nadaljnih dvajset minut, nato smo tlak v komori izenačili z zunanjim tlakom. Po vakuumiranju smo vzorce pustili v čašah še dve uri. Impregnirane vzorce smo pobrali iz čaš, jih narahlo obrisali s papirnato brisačo, ter jih tehtali (m_2).

Mokri navzem smo določili gravimetrično, s pomočjo spodnje formule [1].

$$r(v) = (m_2 - m_1) / V \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad [1]$$

$r(v)$... celotni navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa v kg/m³

m_1 ... masa vzorca pred impregniranjem v kg

m_2 ... masa vzorca po impregniranju v kg

3.3.1 Fiksacija pripravkov

Sveže impregnirane vzorce smo zložili v plastične posode. Prvi teden so se sušili v zaprtih posodah, drugi in tretji v polzaprtih, četrti teden pa v zaprtih komorah. Na ta način smo simulirali naravno sušenje impregniranega lesa.

3.4 IZPIRANJE BAKRA

Izperljivost je podatek, ki nam pove, kako se aktivna komponenta med uporabo izpira iz lesa. Pojav imenujemo izpiranje (Artiček, 2004).

Postopek izpiranja bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST EN 1250/2 (ECS, 1994). Posušenim impregniranim vzorcem smo pred izpiranjem zaščitili čela z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite smo raztaljeni parafin nanесли dvakrat, ter na ta način preprečili večje izpiranje v vzdolžni smeri. Vzorce smo postavili v čaše po tri skupaj in jih obtežili z utežmi. Prelili smo jih s 300 mL vode (morske, rečne, vodovodne, destilirane, barjanske) ter jih postavili na električni stresalnik proizvajalca (STR – 30, TJ). Stresali smo jih s frekvenco 55 nihajev na minuto. Vode smo zamenjali vsak dan, sedem dni zapored. Izprano vodo smo zbirali v plastenkah, na koncu pa od vsakega zbranega izpirka odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo. Vzorce vode smo do analize shranili v zamrzovalni skrinji pri -20°C .

Za izpiranje vzorcev smo uporabili pet različnih tipov vode: morsko (Okolica Trsta), destilirano, vodovodno, rečno (Ljubljana pri Prulah) ter simulirano barjansko vodo. Vode so bile iz različnih okolij. Destilirana voda je bila pripravljena v laboratoriju Katedre za patologijo in zaščito lesa. Vodovodno vodo smo natočili iz ljubljanskega javnega vodovodnega omrežja. Simulirana barjanska voda pa je bila 0,3% vodna raztopina huminske kisline (Sigma), kot navaja Cooper s sodelavci (2000).

3.4.1 Analiza izpranega bakra

Koncentracijo bakra v izpirkih smo določili z metodo atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) (Varian Spectra AA Duo FS240) v Laboratoriju za Gozdno ekoogijo, Gozdarskega inštituta Slovenije.

Določanje vrednosti pH

Pred izpiranjem smo vodam določili vrednost pH. Uporabili smo pH meter Metrom 827 pH LAB. Pred merjenjem smo pH meter umerili s puframa z vrednostima pH 3 in 7.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 LASTNOSTI VOD

4.1.1 Vrednost Ph vod

Vodam, ki smo jih uporabljali za izpiranje smo izmerili vrednosti pH. Pri barjanski vodi smo po pričakovanju izmerili najnižjo vrednost pH (2,5). Kisle vrednosti pH smo določili tudi pri destilirani vodi (5,9), pri ostalih vodah pa smo ugotovili rahlo bazične vrednosti (preglednica 4). Vrednosti pH uporabljenih vod se ujemajo s podatki v literaturi. Cooper s sodelavci (2000) poroča, da je za izpiranje uporabil 0,5% vodno raztopino huminske kisline z vrednostjo pH okoli 2-3. V poročilih agencije za okolje RS so navedene primerljive vrednosti pH slovenskih površinskih voda (Dobnikar-Tehovnik s sod., 2003).

Preglednica 4: Vrednost pH vod, uporabljenih za izpiranje

Tip vode	pH
vodovodna voda	8,2
destilirana voda	5,9
rečna voda	8,1
morska voda	8,2
barjanska voda	2,5

4.2 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA

Vzorcem smo po impregnaciji gravimetrično določili mokri navzem zaščitnega sredstva. Opazili smo, da so bili navzemi zelo visoki. Znašali so med 477 kg/m^3 in 561 kg/m^3 . Iz preglednice 5 je razviden mokri navzem posamezne kombinacije zaščitnega sredstva.

Največje mokre navzeme smo dosegali pri zaščitnem pripravku CuE (561 kg/m^3). Nekoliko nižji navzem smo določili pri vzorcih impregniranih s pripravkom CCB, kjer smo natehtali skoraj (522 kg/m^3), sledili so smrekovi kosi, ki so bili prepojeni s pripravkom CuEO (509 kg/m^3). Najnižji mokri navzemi so bili doseženi pri najbolj kompliciranem pripravku CuACQ, kjer je les vplil le (477 kg/m^3) zaščitne raztopine (preglednica 5).

Preglednica 5: Povprečni mokri navzem po vakuumskem impregniranju vzorcev

Kombinacije raztopin	Povprečje m_1 (g)	Povprečje m_2 (g)	Povprečni navzem (kg/m^3)
CuACQ	8.04	16.99	477
CuEO	8.27	17.83	509
CuE	8.06	18.58	561
CCB	8.02	17.81	522

Glavni vzrok za opažene razlike v navzemu se po vsej verjetnosti skriva v sestavi pripravkov. Etanolamin topi smolo, kar izboljša prodiranje učinkovin v iglavce (Humar in sod., 2005), zato smo pri vzorcih impregniranih s pripravkom CuE opazili višje navzeme, kot pri pripravku CCB. Oktanojska kislina deluje vodoodbojno, kar se odraža v nekoliko nižjih navzemih. Najnižje navzeme pa smo določili pri najbolj gostem pripravku CuACQ, kar je razumljivo.

Uporabljeni navzemi zaščitnih pripravkov so relativno visoki. Les impregniran s primerljivimi navzemi, bi lahko uporabili za najbolj izpostavljene konstrukcije v stiku z zemljo, kot so telekomunikacijski drogovi, nosilni stebri, pragovi... (Willajtner 2001).

4.3 IZPIRANJE BAKRA

Najboljšo vezavo bakrovih učinkovin smo določili pri vzorcih impregniranih s pripravkom CCB. Ne glede na to, s katerim tipom vode smo izpirali impregnirane vzorce, se ni nikoli izpralo več kot 2% navzetega bakra (preglednica 6).

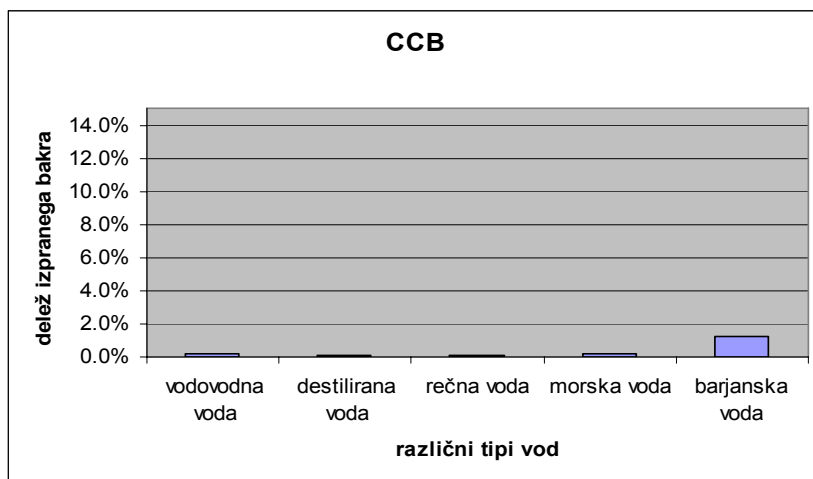
Najmanjši delež bakra se je izločil iz vzorcev izpiranih z destilirano ter rečno vodo, kjer smo v izpirkih določili le 0,1% bakra. Zelo podoben delež izpranega bakra smo zasledili po izpiranju z morsko ter vodovodno vodo, kjer se je izpralo 0,2% bakra. Največ bakra pa se je izpralo iz vzorcev, ki smo jih izprali z barjansko vodo. Iz teh vzorcev se je izlužilo desetkrat več bakrovih učinkovin, kot iz vzporednih vzorcev, ki smo jih izpirali z destilirano vodo (preglednica 6).

Preglednica 6: Delež izpranega bakra iz vzorcev zaščiteneh s pripravkom CCB v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Zaščitni pripravek	Tip vode	Delež izpranega bakra (%)
CCB	vodovodna voda	0,2 (0,02)
	destilirana voda	0,1 (0,00)
	rečna voda	0,1 (0,00)
	morska voda	0,2 (0,00)
	barjanska voda	1,2 (0,01)

*Standardni odkloni so navedeni v oklepajih

Menimo, da je vzrokov za opaženo razliko več. Vrednosti pH barjanske vode so zelo nizke (preglednica 4). Pri izpiranju impregniranih vzorcev s tako kislno vodo je verjetno prišlo tudi do oksidacije Cr(VI) spojin v Cr(V) ali Cr(III), kar je poslabšalo tudi vezavo bakrovih učinkovin (Cooper s sod., 2000). Poleg tega ima huminska kislina veliko afiniteto do tvorbe kompleksov s kovinami, še posebno z bakrom, kar se odraža v večjem izpiranju bakrovih fungicidov (Chen in Wu, 2004).



Slika 2: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščiteneh s pripravkom CCB v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Izprani delež bakra je bil pri vzorcih zaščiteneh s pripravkom CuE precej višji kot pri vzorcih impregniranih s pripravkom CCB (preglednici 6 in 7; sliki 3 in 4). Ta rezultat potrjuje splošno znano dejstvo, da je izpiranje bakrovih pripravkom iz lesa, zaščitenega z

novejšimi zaščitnimi sredstvi na osnovi bakra in aminov veliko višje kot izpiranje iz lesa, impregniranega s klasičnimi pripravki, kjer kot fiksativ uporabljamo kromove spojine. Pri tem se postavlja vprašanje, kateri zaščitni pripravek je okolju prijaznejši. Pripravek CCB, kjer se med uporabo izločajo bistvene nižje količine bakrovih učinkovin, kot pri primerljivih pripravkih na osnovi bakra in etanolamina. Poleg bakra okolje obremenjujejo tudi kromove učinkovine, še posebej po koncu življenske dobe zaščenega lesa.

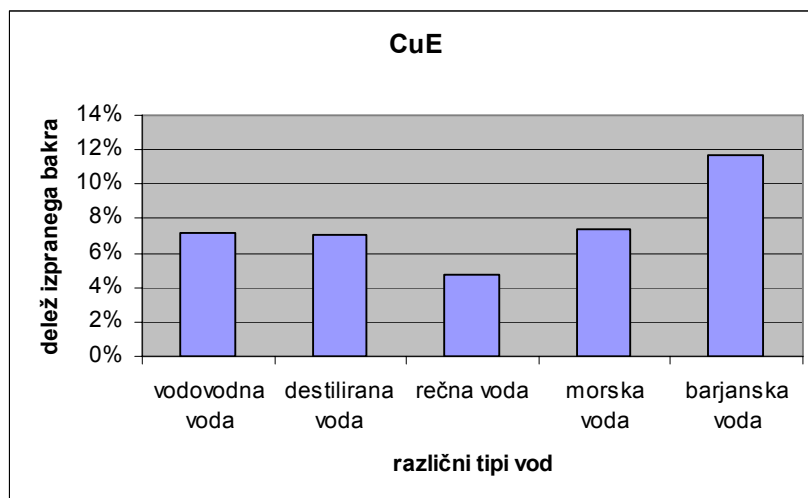
Preglednica 7: Delež izpranega bakra vzorcev zaščenih s pripravkom CuE v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Zaščitni pripravek	Tip vode	Delež izpranega bakra (%)
CuE	vodovodna voda	7,2 (0,53)
	destilirana voda	7,1 (1,02)
	rečna voda	4,7 (0,03)
	morska voda	7,4 (0,05)
	barjanska voda	11,7 (0,94)

*Standardni odkloni so v oklepajih

Najmanj bakra se je iz vzorcev zaščenih s pripravkom CuE izpralo z rečno vodo 4,7%, največ pa z barjansko vodo, in sicer 11,7% . Vpliv vodovodne, destilirane in morske vode na izpiranje bakrovih biocidov iz zaščenega lesa pa je primerljiv (preglednica 7). Kakorkoli, razlika med izpiranjem biocidov glede na uporabljen tip vode je manjša kot pri pripravkih CCB. Iz vzorcev izpiranih z barjansko vodo se je izpralo le dvakrat več bakra, kot iz vzorcev izpiranih z rečno vodo (slika 4). Po drugi strani, smo pri vzorcih impregniranih s CCB, opazili kar desetkrat višje izločanje bakra pri izpiranju z barjansko vodo v primerjavi z rečno vodo. Menimo, da je glavni vzrok za višje izpiranje pripravka CuE le afiniteta huminske kisline do tvorbe spojini z bakrom (Chen in Wu, 2004).

Dodatek oktanojske kisline v pripravek na osnovi bakra in etanolamina (CuEO) je izboljšal vezavo bakrovih učinkovin. V primerjavi s pripravkom CuE se je izpiranje bakra iz lesa impregniranega s CuEO v vseh primerih zmanjšalo, z izjemo rečne vode, kjer smo določili primerljivo izpiranje bakrovih učinkovin (preglednica 8).



Slika 3: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitnih s pripravkom CuE v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Najmanjše izpiranje iz CuEO impregniranega lesa smo določili pri izpiranju z destilirano vodo 3,8%, sledila je rečna voda 4,8% ter morska 5,1%. Nekoliko povečano izpiranje je bilo opaziti pri vodovodni vodi 5,9%. Največje izpiranje bakra, pa smo podobno kot pri vseh prejšnjih primerih, določili pri izpiranju z barjansko vodo (preglednica 8). Razloge za povišanje izpiranje bakrovih učinkovin z barjansko vodo smo že opisali v prejšnjih primerih.

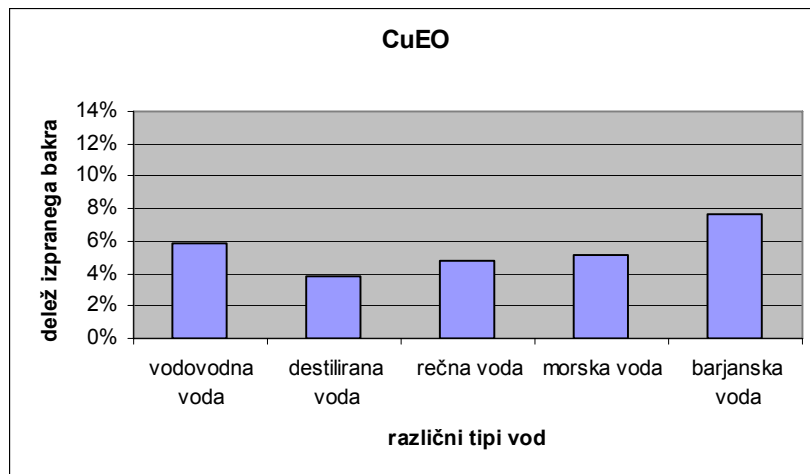
Preglednica 8: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CuEO v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Zaščitni pripravek	Tip vode	Delež izpranega bakra (%)
CuEO	vodovodna voda	5,9 (0,41)
	destilirana voda	3,8 (0,03)
	rečna voda	4,8 (0,26)
	morska voda	5,1(0,28)
	barjanska voda	7,6 (0,32)

*Standardni odkloni so v oklepajih

Iz primerjav na sliki 4 in 5 je dobro vidno, da oktanojska kislina deluje pozitivno na vezavo bakra v les. Bistvena vzroka za zmanjšano izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa impregniranega s pripravkom CuEO v primerjavi s CuE sta po vsej verjetnosti dva. Oktanojska kislina reagira z bakrom in etanolaminom in pri tem nastanejo novi slabše topni

kompleksi, ki se bolj vežejo v les. Poleg tega oktanojska kislina deluje tudi vodoodbojno, kar se ravno tako odraža v manjšem izpiranju bakra iz lesa (Humar s sodel., 2005)



Slika 4: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitnih s pripravkom CuEO v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

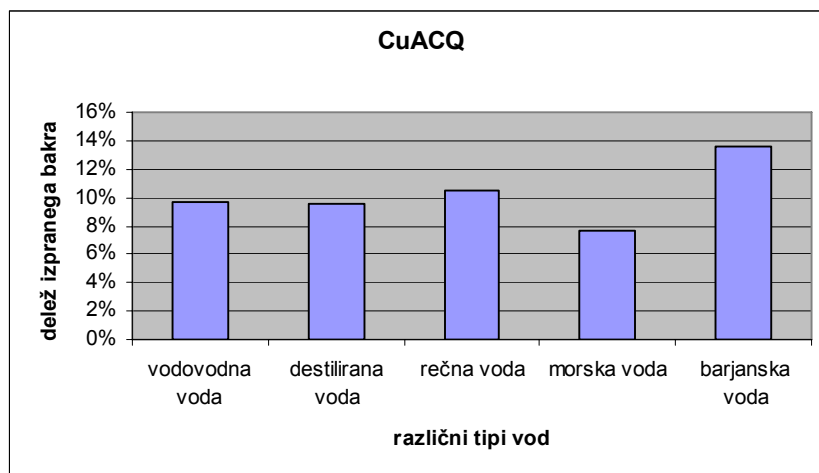
Dodajanje sekundarnih biocidov (bora in kvartarne amonijeve spojine) v pripravke na bazi bakra in etanolamina je močno poslabšalo vezavo bakrovih učinkovin v les. Iz lesa prepojenega s pripravkom CuACQ se je v vseh primerih izpral največji delež bakrovih aktivnih učinkovin (preglednica 9).

Najbolj izstopa 13,6% delež izpranega bakra po izpiranju z barjansko vodo, kar je v primerjavi z ostalimi izpirki največ. Ta vrednost je destekrat višja, kot izpiranje iz CCB zaščitene lesa izpiranega z barjansko vodo. Primerljivo visoke vrednosti izpranega bakra smo opazili tudi pri izpiranju z ostalimi tipi vod. Še najmanjše izpiranje smo določili pri vzorcih, ki smo jih izpirali z morko vodo 7,6% (preglednica 9, slika 5).

Preglednica 9: Delež izpranega bakra vzorcev zaščitnih s pripravkom CuACQ v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Zaščitni pripravek	Tip vode	Delež izpranega bakra (%)
CuACQ	vodovodna voda	9,7 (0,78)
	destilirana voda	9,6 (0,27)
	rečna voda	10,5 (0,33)
	morska voda	7,6 (0,41)
	barjanska voda	13,6 (0,17)

*Standardni odkloni so v oklepajih



Slika 5: Prikaz izpranih deležev bakra iz vzorcev zaščitnih s pripravkom CuACQ v odvisnosti od uporabljene vode za izpiranje

Pri tako intenzivnem izpiranju bakrovih učinkovin iz smrekovine zaščitene s pripravkom CuACQ se pojavi vprašanje, zakaj je prišlo do tako intenzivnega izpiranja. Razlogov za to je verjetno več. Navzemi zaščitnih pripravkov so bili zelo visoki (preglednica 5). V lesu je omejeno število funkcionalnih skupin, na katere se lahko vežejo aktivne učinkovine, zato se je verjetno del biocidov, po izparitvi topila, oboril v lumnu celic. Te soli niso bile vezane v les, zato so se iz vzorcev brez težav izprale.

5 SKLEPI

Največji navzem smo določili pri smrekovih vzorcih impregniranih s pripravkom CuE, najmanjši pa pri vzorcih, ki smo jih prepojili s sredstvom CuACQ.

Najbolj učinkovito vezavo smo določili pri vzorcih impregniranih s pripravkom CCB. Vezava bakrovih učinkovin v te pripravke je bila opazno boljša od vezave pripravkov na osnovi bakra in etanolamina.

Med baker etanolaminskimi pripravki smo najboljšo vezavo določili pri kombinaciji bakra, etanolamina in oktanojske kisline. Oktanojska kislina je delovala hidrofobno, kar je zmanjšalo izpiranje bakrovih učinkovin.

Dodajanje sekundarnih biocidov v pripravek, bora in kvartarne amonijeve spojine, je poslabšalo vezavo bakra v les.

Različni tipi vod so različno vplivali na izpiranje zaščitnega sredstva. Najizrazitejše izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa smo opazili pri uporabi barjanske vode. Menimo, da sta najpomembnejša vzroka za to izpiranje nizka vrednost pH, ter afiniteta huminske kisline do tvorbe topnih kompleksov z bakrovimi in ostalimi kovinskimi ioni.

Pri vodovodni ter destilirani vodi smo opazili podoben vpliv na izpiranje bakrovih spojin iz lesa. Iz aplikativnega vidika je zelo pomembno, da smo najmanjši vpliv na fiksacijo bakrovih učinkovin, določili po izpiranju z morsko in rečno vodo.

6 POVZETEK

Bakrovi biocidi so še danes najpomembnejše učinkovine v zaščitnih sredstvih za les. Zaradi okoljevarstvenega vidika, se je v preteklosti do danes zamenjalo že veliko učinkovin, da bi izboljšali fiksacijo in insekticidne lastnosti zaščitnega lesa. Trenutno se v Evropi še vedno precej uporablja kombinacija bakra, kroma ter bora (CCB). Potencialna rakotvornost je vzrok za zamenjavo kromovih spojin, zaradi česar se danes že iščejo ugodnejši substituti, ki bi ga nadomestili kot vezivno sredstvo.

Najprej smo vakuumsko impregnirali smrekove vzorce z različnimi kombinacijami zaščitnih pripravkov. Pripravljene so bile iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, borove spojine (topbor), kroma ter oktanojske kisline. Po impregnaciji smo vzorce posušili. Sledilo je izpiranje z različnimi vodami v skladu z modificiranim standardnim postopkom SIST ENV 1250/2 (1994). Vzorce smo izpirali s petimi različnimi tipi vod: morsko vodo, rečno vodo, vodovodno vodo, destilirano vodo ter barjansko vodo.

Sestava zaščitnih sredstev je močno vplivala na izpiranje bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa. Najbolje so se obnesli pripravki CCB, sledila je kombinacija CuEO, nato CuE, največ bakra pa se je izpralo iz smrekovine impregnirane s pripravkom CuACQ.

Ugotovili smo, da so različni tipi vod različno vplivali na izpiranje zaščitnega sredstva. Najizrazitejše izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa smo opazili po namaknju vzorcev v barjansko vodo. Menimo, da sta najpomembnejša vzroka za to izpiranje nizka vrednost pH, ter afiniteta huminske kisline, zaradi česar je prišlo do tvorbe topnih kompleksov z bakrovimi in ostalimi kovinskimi ioni.

Pri vodovodni ter destilirani vodi smo opazili podoben vpliv na izpiranje bakrovih spojin iz lesa. Iz aplikativnega vidika je zelo pomembno, da smo najmanjši vpliv na izpiranje bakrovih učinkovin, ugotovili pri izpiranju z morsko in rečno vodo.

7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica L.*) wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 2: 75-76
- Anonymus, 2005. Antiseptiki. Medicinska fakulteta univerze v Ljubljani. 26 str.
<http://www.dsms.net/hista/farma/seminarji/2005-05-05%20Antiseptiki.doc>
- Artiček A. 2004. Fungicidne lastnosti in izpiranje bakra iz lesa zaščenega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 44 str.
- Biocidal Products Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63
- Chen, J.P., Wu, S., 2004: Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 334–342
- Connell M. 2004. Issues facing preservative suppliers in changing market for treated wood. Bruselj. COST E22, 8 str.
- Cooney J.J., De Rome L., Laurence O.S., Gadd G.M. 1989. Effects of organotins and organoleads on yeasts. *New Phytologist*, 61, 2: 214-237
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. *Wood and fibre Science*, 30, 4: 382-395
- Cooper, P.A., Jeremic, D., Taylor, J.L., Ung, Y.T., 2000: Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. and coworkers influence of humic acid. The International Research Group for Wood Protection. IRG/WP 00-50151, 13
- Dagarin F., Petrič M., Pohleven F., Šentjurc M. 1996. IRG/WP 96–30110: ERP investigations of interactions between ammoniacal Cu(II) octoate and wood. V: Section 3. Wood protecting chemicals. 27th Annual Meeting, Guadeloupe, 19–24 May 1996. Stockholm, IRG Secretariat: 11 str.
- Dobnikar-Tehovnik M., Mihorko P., Krsnik P. 2003. Stanje vodotokov v času nizkih hidroloških razmer v avgustu 2003
http://www.arso.gov.si/o_agenciji/knji~znica/publikacije/Stanje_vodotokov.pdf
(3.marec.2006)
- Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood - decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.

- European Committee for Standardization. 1994. Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. SIST ENV 1250, Brussels, 16
- Feltrin M. 2003. Vpliv aminov in karboksilnih kislin na fiksacijo bakra v zaščitenem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.
- Flemming C.A., Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, air and soil pollution*, 44: 143-158
- Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215 str.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87–A488/Aug 87
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of science, Tehnology and Medicine: 313 str.
- Humar M., Kalan P., Pohleven F., 2005. Influence of carboxylic acids on fixation of copper amine based preservatives. The International Research Group for Wood Protection: IRG/WP 05-30365,10
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127–134
- Humar M., Pohleven F. 2003. Vpliv karboksilnih kislin na fiksacijo zaščitnih pripravkov za les na osnovi bakra in etanolamina. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 3 str.
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega s CCA ali CCB pripravki zaščitenega lesa z lesnimi glivami. *Les*, 55, 4: 48-53
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. *Kemija v šoli*, 16, 3: 21-26

Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes-jutri. Les, 56,6:184-188

Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2005. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. Holz als Roh und Werkstoff, v tisku

Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332, 91-112

Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.

Jecl B. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.

Jin L., Archer K. 1991. Interaction between copper based preservatives and wood. American Wood Preservative Association Proceedings, 87: 169-183

Jin L., Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG / WP 90-3608: 12 str.

Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 41-126 str.

Landfield Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182, 1-19

Lewis R.J. 1992. Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol.1, Vol.2, Vol.3. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.

Lukens R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action. London, Chapman and Hall: 185 str.

Morska voda. 2004. Evropsko okoljsko informacijsko opazovalno omrežje.
http://eionet.arso.gov.si/kpv/Gemet/Kljucna_beseda/report_kljuc_bes?Tez_TermSI:char=morska%20voda (7.marec.2006)

Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50030-94: 6 str.

Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA hazardous waste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 str.

Pečenko G. 1987. Zaščita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikovgozdarstva in lesarstva . Slovenije. 221 str.

- Petrič M., Paradiž, B., Štern, J., Pohleven, F., Polanc, S., Lenaršič, L., Štefane, B. Aktivnost diazenov in različnih borovih kompleksov na glive razkrojevalke lesa. V: Zbornik referatov s posvetovanja / Slovenski kemijski dnevi 1998, Maribor, 17.in 18. september 1998, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1998: 427-432
- Richardson H.W. 1997 Handbook of cooper compounds and aplications. New York, M. Dekker: 93-122
- Pasek E.A., Mcintyre C.R. 1993. Treatment and recaycle of CCA hazardous \vaste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 str.
- Pizzi A. 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. II Fixation of the Cu/Cr system on wood. Journal of Polymer Science. Chemistry ed., 20, 11: 707-724
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries- summary of the answewrs to the questionnaire-the last correction in February 1998. Bruselj , COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Šentjunc M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper(II) octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. Holzfotschung, 48, 5: 371-374
- Preston A.2000. Trends of today that will influence the industry tomoorow. Forest product journal, 50,9: 12-19
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enchanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white fungi. Material und Organismen, 29, 3, 93-104
- Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 1-26
- Tang H., Ruddick J.N.R. 1994. Evaluating the potential of Amine chemicals for use as Wood Protecting Agents. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRGA/WP, 94-30049: 1-1
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of hydrogen bonding Pit aspiration Holzforschung, 25, 3: 143-152
- Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265
- Zhang J., Kamden D.P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine. Retention and Migration. Wood and Fibre Science, 32, 4: 332-339

Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993.
Primary wood Processing; Principles and practice. London, Chapman & Hall: 121–151

Willajtner H. 2001. Current national approaches to defining retentions in use. COST E22
Environmental optimization of wood protection. Brussels

Zyskowski J., Kamden D.P. 1989. Ultraviolet Spectrophotometry and Fourier Transform
Infrared Spectroscopy Characterization of Copper Naphenate. Wood and Fibre Science,
31, 4: 441–446

ZAHVALA

Zahvaljujem se vsem, ki so mi pomagali, da sem uspešno opravil diplomsko delo. Predvsem bi se rad zahvalil mentorju doc.dr. Mihu Humarju za mentorstvo ter svetovanje pri izdelavi diplomske naloge. Zahvaljujem se recenzentu prof. dr. Francu Pohlevnu za recenzijo ter pomoč pri zastavitvi problema. Zahvaljujem se še vsem ostalim delavcem na oddelku Gozdarskega inštituta Slovenije, ki so kakorkoli pomagali ter opravili meritve izpranega bakra.

Posebej se zahvaljujem svojim staršem, ki so mi omogočili študij in me moralno ter finančno podpirali ves čas študija.